

REC'D 27 APR 2004 WIPO PCT



This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호

10-2003-0023432

Application Number

출 원 년 월 일 Date of Application 2003년 04월 14일

APR 14, 2003

출 원 Applicant(s) 인 : 주식회사 미뉴타텍 MINUTA TECHNOLOGY PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 03 월 15 일

특

허

청

COMMISSIONER





【서지사항】

【서류명】 서지사항 보정서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2003.07.21

【제출인】

【명칭】 주식회사 미뉴타텍

【출원인코드】 1-2000-041514-0

【사건과의 관계】 출원인

【대리인】

【성명】 오규환

【대리인코드】 9-1998-000435-1 【포괄위임등록번호】

【대리인】

【성명】 장성구

【대리인코드】 9-1998-000514-8 【포괄위임등록번호】 2000-050777-6

【사건의 표시】

【출원번호】 10-2003-0023432

【출원일자】 2003.04.14 【심사청구일자】 2003.04.14

【발명의 명칭】 미세패턴 형성 몰드용 조성물 및 이로부터 제작된

몰드

2000-050782-8

【제출원인】

【접수번호】 1-1-2003-0131146-92

【접수일자】 2003.04.14 【보정할 서류】 특허출원서

【보정할 사항】

【보정대상항목】 발명자 【보정방법】 정정

【보정내용】

【발명자】

【성명의 국문표기】 김태완

【성명의 영문표기】 KIM. Tae Wan

【주민등록번호】 710325-1011012



[우편번호] 121-030

【주소】 서울특별시 마포구 신공덕동 1-90번지

[국적] KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 유필진

【성명의 영문표기】 Y00,Pil Jin

【주민등록번호】 750817-1850529

【우편번호】 138-172

【주소】 서울특별시 송파구 송파2동 삼성아파트 113동 1602

호

[국적] KR

【취지】 특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규

정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인

오규환 (인) 대리인

장성구 (인)

【수수료】

[보정료] 0 원

【기타 수수료】 원

[합계] 0 원



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2003.04.14

【발명의 명칭】 미세패턴 형성 몰드용 조성물 및 이로부터 제작된 몰드

【발명의 영문명칭】 COMPOSITION FOR MOLD USED IN FORMING MICROPATTERN, AND MOLD

PREPARED THEREFROM

【출원인】

【명칭】 주식회사 미뉴타텍

【출원인코드】 1-2000-041514-0

【대리인】

【성명】 오규환

【대리인코드】 9-1998-000435-1

【포괄위임등록번호】 2000-050782-8

【대리인】

【성명】 장성구

 【대리인코드】
 9-1998-000514-8

【포괄위임등록번호】 2000-050777-6

【발명자】

【성명의 국문표기】 백승준

【성명의 영문표기】 BAEK,Seung Joon

【주민등록번호】 660715-1260218

【우편번호】 429-430

【주소】 경기도 시흥시 장곡동 807번지 숲속마을아파트 203동 1404호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김태완

【성명의 영문표기】 KIM, Tae Wan

【주민등록번호】 710325-1011012

【우편번호】 121-030

【주소】 서울특별시 마포구 신공덕동 1-90번지

【국적】 KR



[발명자]

【성명의 국문표기】

최세진

【성명의 영문표기】

CHOI, Se Jin

【주민등록번호】

711023-1849611

【우편번호】

138-042

【주소】

서울특별시 송파구 풍납2동 222-121번지 102호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의

한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

오규환 (인) 대리인

장성구 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면

29,000 원

【가산출원료】

면

9

9,000 원

【우선권주장료】

0 건

0 원

【심사청구료】

10 항

429,000 원

【합계】

467,000 원

【감면사유】

소기업 (70%감면)

【감면후 수수료】

140,100 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통



【요약서】

[요약]

본 발명은 기판 상에 다양한 크기의 패턴(nm-cm)을 형성하는 데 쓰이는 몰드(주형)를 만들기 위한 수지 조성물 및 이로부터 제작된 골드 및 이를 이용한 패턴형성 공정에 관한 것으로, (1) 활성에너지선 경화형 우레탄계 올리고머 및 임의의 반응성 올리고머, (2) 우레탄계 올리고머와 반응성을 가진 (메타)아크릴레이트계, 비닐에테르계 또는 아릴에테르계 단량체, (3) 실리콘기 또는 불소기, 또는 이들 둘다를 가진 반응성 혹은 비반응성 화합물 및 (4) 광개시제를 포함하는 본 발명의 몰드 조성물은, 종래의 각인 방법에 사용하는 무기물 몰드이나 미세 접촉 프린팅 방법 혹은 소프트 몰딩 방법 등에 사용되는 탄성체 혹은 열경화성 고분자 물드 재료와는 달리, 활성에너지선 경화형 고분자 물질을 활용하면서 조성 첨가물을 통한 표면에너지에 변화를 주어 이형성을 확보함으로써, 상기 종래 방법의 활용을 더욱더 용이하게 하며 유기 용매에 의한 비팽윤 특성 및 기판 표면과의 균일한 접촉을 제공할 수 있고 탄성체 몰드에비해 큰 기계적 강도 특성(Young's Modulus)으로 인해 기존 탄성체 몰드에서 구현할 수 없었던 수십 나노 미터의 초 미세 구조까지 손쉽게 구현할 수 있다.

【대표도】

도 1



【명세서】

【발명의 명칭】

미세패턴 형성 몰드용 조성물 및 이로부터 제작된 몰드{COMPOSITION FOR MOLD USED IN FORMING MICROPATTERN, AND MOLD PREPARED THEREFROM}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 조성물을 이용한 몰드 제작 방법을 나타내는 블록도이고,

도 2a는 본 발명에 따라 제작된, 80nm의 선폭과 간격을 가진 몰드의 전자현미경 사진이고,

도 2b는 도 2a의 몰드를 이용하여 기판 상에 형성한 패턴의 전자현미경 사진이고,

도 3a는 본 발명에 따라 제작된, 직경 100nm, 높이 450nm 크기의 기둥이 병렬되어 있는 몰드의 전자현미경 사진이고,

도 3b는 도 3a의 몰드를 이용하여 기판 상에 형성한 패턴의 전자현미경 사진이고,

도 4a는 본 발명의 비교예에 따라 몰드제작에 사용된, 밑면이 180µm, 높이가 70µm인 피라미드 패턴의 마스터몰드의 광학현미경 사진이고,

도 4b는 도 4a의 마스터몰드를 사용하여 비교예에 따라 제작된 몰드의 광학 현미경 사진이다.

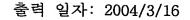


【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- ※ 본 발명은 기판 상에 다양한 크기(nm-cm)의 패턴을 형성하는데 쓰이는 몰드용 조성물, 이로부터 제조된 몰드(mold, 주형) 및 이를 이용한 패턴 형성공정에 관한 것으로, 상세하게는 활성 에너지선에 의해 경화가 일어나는 우레탄 아크릴레이트 및 불포화기를 포함하는 반응성 수지를 포함하는 몰드 조성물 및 몰드 제조방법과 이를 이용한 미세 패턴 형성 방법에 관한 것 이다.
- 잘 알려진 바와 같이, 반도체, 전자, 광전, 자기, 표시 소자, 미세 전자기계 소자, 광학용 렌즈시트(예를 들면 프리즘 시트, 렌티큘라렌즈 시트) 등을 제조할 때 기판 상에 미세 패턴을 형성하는 공정을 수행하게 되는 데, 이와 같이 기판 상에 미세 패턴을 형성하는 대표적인기법으로는 빛을 이용하여 미세 패턴을 형성하는 포토리쏘그라피(photolithography) 방법이 있다.
- 상기한 포토리쏘그라피 방법은 빛에 대한 반응성을 갖는 고분자 물질(예를 들면, 포토레지스트 등)을 패터닝하고자 하는 물질이 적충(또는 중착)된 기판 상에 도포하고, 목표로 하는 임의의 패턴으로 설계된 레티클을 통해 고분자 물질 상에 빛을 투과시켜 노광하며, 현상 공정을 통해 노광된 고분자 물질을 제거함으로써, 패터닝하고자 하는 물질 위에 목표로 하는 패턴을 갖는 패턴 마스크(또는 식각 마스크)를 형성한 다음, 패턴 마스크를 이용하는 식각 공정을수행함으로써, 기판상에 적충된 물질을 원하는 패턴으로 패터닝한다.





◇술한 바와 같은 종래의 포토리쏘그라피 방법이 갖는 한계를 극복하기 위한 방편으로서 비전통적 방식에 의한 리쏘그라피 방법의 하나로서 나노 임프린트 리쏘그라피(nano-imprint lithography) 방법이 있는데,이 방법에서는 먼저 원하는 패턴이 형성된 규소(Si) 등의 단단한(hard) 재질의 몰드를 준비하여 열가소성 고분자 박막이 코팅된 기판과 대향시킨 후 프레스 판 사이에 넣어 고온,고압으로 처리한 후 몰드와 기판을 분리하는 방식으로 기판의 고분자 박막에 몰드의 패턴을 전사시킨다.이러한 나노 임프린트 리쏘그라피 방법의 장점은 Si 등의 단단한 몰드를 사용하기 때문에 초 미세 패턴을 쉽게 구현할 수 있다는 것이다.실제로,문헌에 보고된 바에 따르면 구현한 최소 패턴의 크기가 대략 7nm라고 제시되고 있다 (참고문헌: S.Y. Chou, P.R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhang, J. Vac.Sci. Technol. B 15, 2897(1997)).

13> 그러나, 종래의 나노 임프린트 리쏘그라피 방법은 고온, 고압 공정을 수행한 후에 몰드와 기판을 분리하기가 쉽지 않다는 문제가 있고, 높은 공정 압력으로 인해 몰드 및 기판의 파손 가능성이 상존하게 되는 문제가 있으며, 고온으로 가열된 고분자 물질의 유동성을 이용하여



패터닝하기 때문에 크기가 큰 패턴의 경우 완벽한 패터닝에 소요되는 시간이 매우 길어지는 문제가 있다.

14> 비전통적 방식에 의한 리쏘그라피 방법의 다른 예로는 미세 접촉 인쇄법(uCP: micro contact printing), 미세 모세관 몰딩(MIMIC: micro-molding in capillaries), 미세 전이 몰딩(uTM: micro-transfer molding), 연성 성형 몰딩(soft molding), 모세관 힘 리쏘그라피 (CFL: capillary force lithography) 등의 방법들이 있는데, 이러한 방법들의 공통점은 몰드로서 고분자 탄성체의 일종인 PDMS(polydimethylsiloxane)를 사용한다는 점이다.

PDMS 몰드의 장점은, 탄성체이므로 패터닝할 기판 표면과의 균일한 접촉(conformal contact)이 쉬우며, 표면에너지가 낮은 물질이므로 다른 물질 표면과의 접착력이 작아 패터닝후 기판 표면으로부터 쉽게 분리가 가능하다는 것이며, 또한 3차원 그물구조(network structure)에 기인한 높은 기체 투과성(high gas permeability)으로 인해 용매의 흡수가 용이하다는 것이다.

반면에, PDMS 몰드는 기계적 강도가 낮은 탄성체이므로 변형이 쉽게 일어나 미세패턴(예를 들면, 대략 500nm 이하)의 구현이 불가능하고, 구현할 패턴의 종횡비(aspect ratio)에 크게 의존하며, 톨루엔(toluene) 등의 일반적인 유기용매에 의해 팽윤(swelling) 되어 변형이 발생하므로 패터닝에 사용할 고분자 및 용매의 선정에 상당한 제약이 따른다.

또한, 상기한 패턴 형성 방법 이외에 디스플레이 장치의 광학적인 효율 개선을 목적으로, 기판 표면에 프리즘 등의 렌즈 단위를 다수 형성한 렌즈 시트를 사용되는데, 이러한 렌즈 시트를 제조하기 위해 렌즈 패턴의 정확한 전사성 및 생산성 등의 관점에서 자외선 경화 성 조성물 등의 활성에너지선 경화성 조성물을 사용하여 렌즈부를 형성한 것이 사용되고 있다. 예를 들면, 투명 수지필름 및 투명수지 시트 등의 투명기재 상에 활성 에너지선 경화성 조성물



의 경화물로 이루어지는 렌즈부가 일체로 형성되어 있는 형태를 들 수 있다. 상기 패턴을 형성하기 위한 몰드로 구리 및 니켈 등이 도금된 코어 형태의 금속 몰드가 사용되고 있고, 코어롤에 박판형 몰드를 부착시킨 형태나 판 형태로 이용된다. 이러한 금속 재질의 몰드를 이용할경우 형상의 정확한 전사가 가능하게 되나 박판형 몰드의 취급이 어렵고 그 제작기간이 길 뿐아니라 제조비용 또한 높은 단점이 있다.

한편 프로젝션 텔레비전 및 마이크로 필름 판독기 등의 투사 스크린에 있어서는 양호한 화상을 얻기 위해 면상에 렌티큘러 렌즈나 프레넬 렌즈를 형성한 렌즈시트가 사용되고 있다. 중래, 이러한 렌즈시트는 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 염화비닐 수지, 스티렌 수지 등의 투명 수지 재료를 사용하여 이들 수지를 사출 성형하는 방법 및 수지 판에 렌즈형의 단단한 몰드를 맞닿게 하여 가열 가압함으로써 렌즈형 전사패턴을 수지 판 표면에 전사하는 임프린트 성형법 등이 알려져 있다. 그러나 사출 성형법에서는 커다란 사이즈의 렌즈 시트의 성형이 어려워 비교적 작은 사이즈의 렌즈 시트밖에 성형할 수 없고 용융 수지의 냉각시 수축에 의한 렌즈형상의 미묘한 변형이 발생하기 쉽다. 또 임프린트 성형법에서는 수지판 및 렌즈형의 가열 냉각 사이클에 긴 시간이 소요되기 때문에 렌즈시트의 대량 생산을 수행하기 위해서는 다수의 렌즈형이 필요하며, 대형 렌즈 시트를 제조하기 위해서는 생산장치의 막대한 비용이 드는 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 따라서, 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 패턴을 형성하고자 하는 기판과의 분리가 용이하고, 유기용매에 의한 팽윤현상이 없으며, 유연성과 기계적 강도를 적절하게 유지할 수 있는, 활성에너지선에 의해 경화가 일어나는 우레탄 아크릴레이트



및 불포화기를 가진 반응성 수지조성물을 이용한 몰드 조성물 및 몰드 제작방법을 제공하고 이를 이용한 패턴 형성 과정을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

◇30 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에서는 (1) 활성에너지선 경화형 우레탄계 올리고머 및 임의의 반응성 올리고머 40 내지 90 중량%, (2) 상기 우레탄계 올리고머와 반응성을 가진 (메타)아크릴레이트계, 비닐에테르계 또는 아릴에테르계 단량체, 또는 이들의 혼합물 10 내지 60 중량%, (3) 상기 성분 (1) 및 (2)의 합 100중량부에 대해, 실리콘기 또는 불소기, 또는 이들 둘다를 가진 반응성 혹은 비반응성 화합물 0.01 내지 200 중량부, 및 (4) 상기 성분 (1) 내지 (3)의 합 100 중량부에 대해, 광개시제 0.1 내지 10 중량부를 포함하는, 미세패턴 형성 몰드용 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명에서는 상기 조성물을 이용한 몰드의 제작 방법 및 이 몰드를 이용한 미세 패턴의 형성방법을 제공한다.

<22> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

∠23> 본 발명에 따른 미세패턴 형성 몰드용 조성물에 있어서, 몰드의 우수한 취급성에 필요한 탄성력(high elasticity)과 휨성(bendability)을 부여하기 위한 상기 성분 (1), 즉 활성에너 지선 경화형 우레탄계 올리고머는 최소한 2개 이상의 반응성 관능기를 가진 (고리형)지방족 ((cyclo)aliphatic) 혹은 방향족(aromatic) 우레탄형 올리고머 최소한 1종 이상일 수 있으며, 최종 몰드의 유연성(flexibility), 표면경도(surface hardness), 내마모성, 내열성, 내후성, 내약품성, 등의 물성 향상을 위하여 상기 우레탄형 올리고머에 임의로 폴리에스테르 (메타)아





크릴레이트, 폴리에테르 (메타)아크릴레이트, 에폭시 (메타)아크릴레이트 또는 폴리카보네이트 (메타)아크릴레이트를 우레탄형 올리고머의 중량을 기준으로 0(초과) 내지 200 중량% 범위의 양으로 혼합하여 사용할 수도 있다.

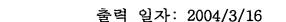
- <24> 본원에서, "(메타)아크릴레이트" 라 함은 아크릴레이트(acrylate) 및/또는 메타아크릴레이트(methacrylate)를 의미한다.
- <25> 본원에서, "(고리형)지방족" 이라 함은 직쇄형 또는 측쇄형 지방족(aliphatic) 및/또는 고리형지방족(cycloaliphatic)을 의미한다.
- <26> 본원에서, "활성에너지선(active energy ray)" 이라 함은 자외선(ultra-violet ray), 적외선(infrared ray), 및 전자선(electron beam) 등을 포함한다.
- 본 발명에서, 상기 성분 (1)은 몰드 형성 조성물 중에 40 내지 90 중량%의 양으로 사용되며, 상기 함량 보다 적으면 기계적 강도가 떨어지고, 많으면 부서지기 쉽고, 유연성이 부족하여 기판 표면과 균일한 접촉을 제공할 수 없어 본 발명의 목적을 이루기가 어렵게 된다.
- 본 발명의 조성물에 있어서, 상기 우레탄계 올리고머 성분과 반응성을 가진 단량체 성분 (성분 (2)) 중에서, (메타)아크릴레이트계 단량체의 구체적인 예로는 이소보닐 아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸을 프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 디(메타)아크릴레이트, 필리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 (하이드록시) 펜타아크릴레이트, 알콕실레이티드 테트라아크릴레이트, 옥틸데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아



릴 아크릴레이트, 베헤널 아크릴레이트, 및 스티렌계 화합물 등이 있으며; 비닐에테르계 또는 아릴에테르계 단량체로는 구체적으로 사이클로헥실 비닐에테르, 2-에틸헥실 비닐에테르, 도데실 비닐에테르, 아릴 프로필 에테르, 아릴 부틸에테르, 아릴 에테르, 1,4-부탄다이올 디비닐에테르, 1,6-헥산다이올 디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디비닐에테르, 에틸렌글리콜 부틸 비닐에테르, 에틸렌글리콜 디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르, 트리에틸린글리콜 디비닐에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐에테르, 펜타에리스리톨 트리아릴에테르, 1,4-사이클로헥산 디메탄을 디비닐에테르계 화합물 등이 있다.

- 생기 (메타)아크릴레이트계 단량체, 비닐에테르계 및 아릴에테르계 단량체 중 하나 이상을 선택하여 사용할 수 있으며, 이들은 상기 성분 (1)에 대한 희석제로서의 역할뿐만 아니라, 가교밀도를 조정함으로써 몰드의 부서짐(brittleness) 특성을 줄여 유연성을 확보하는데 사용되며, 이러한 목적에 적합한 사용량은 10 내지 60 중량% 범위이다.
- 본 발명의 조성물에 있어서, 실리콘기 또는 불소기, 또는 이들 둘다를 가진 작용화된 침 가제를 성분 (3)으로 사용하는데, 이 성분은 제작된 몰드에 이형 조절성을 부여하기 위해 사용 한다. 성분 (3)의 구체적인 예로는 다음과 같은 군의 화합물이 있으며, 이들 중 1 종 이상을 선택하여 사용할 수 있다:
- (3a) 실리콘기(silicon group)를 가지는 반응성 모노머 혹은 반응성 올리고머, 예를 들면 실리콘기 함유 비닐 화합물 또는 실리콘기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물, (메타)아크릴 옥시기 함유 오가노실록산 또는 실리콘 폴리아크릴레이트 등;
- (3b) 불소기(fluorine group)를 가지는 반응성 모노머 혹은 반응성 올리고머, 예를 들면 플루오로알킬기 함유 비닐 화합물 또는 플루오로알킬기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물, 또는 불소 폴리아크릴레이트 등;

27-11





- (3c) 실리콘기 혹은 불소기를 가지는 수지, 예를 들면 폴리디메틸실록산, 불소 중합체 등; 및
- <34> (3d) 실리콘기 혹은 불소기를 가지는 계면활성제 또는 오일, 예를 들면 디메틸 실리콘 오일 등.
- 생기 성분 (3)은 이형성 부여 목적 달성을 위해서는 본 발명 조성물 중에 상기 성분 (1) 및 (2)의 합 100 중량부에 대해 (3a), (3b), 및 (3c)의 경우 5 내지 200 중량부 범위의 양으로, (3d)의 경우는 0.01 내지 5 중량부 범위의 양으로 포함되는 것이 적합하다.
- 본 발명의 조성물에 사용되는 광 개시제, 성분 (4)은 당분야에 공지된 통상의 자유라디 칼 개시제 또는 양이온성 개시제, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 자유라디칼 개시제로는 벤질 케탈류, 벤조인 에테르류, 아세토페논 유도체, 케톡심 에테르류, 벤조페논, 벤조 또는 티옥산톤계 화합물 등이 있고, 상기 양이온성 개시제는, 상기 반응성 회석제(성분(2))로서 비닐에테르계 화합물이 사용될 경우 상기 자유라디칼 광개시제와 함께 사용하는 것이 대기하의 활성에너지선 경화에 특히 효과적일 수 있으며, 구체적인 예로는 오늄 염(onium salts), 페로세늄 염(ferrocenium salts), 또는 디아조늄 염(diazonium salts) 등이 있다.
- <37> 상기 광개시제는 상기 성분 (1), (2) 및 (3)의 합에 대해 0.1 내지 10 중량% 범위의 양으로 사용하는 것이 광중합개시 효과를 나타내기에 적합하다.
- 생기와 같은 조성을 가진 본 발명의 몰드 조성물은, 종래의 각인 방법에 사용하는 무기물 몰드나, 미세 접촉 프린팅 방법 혹은 소프트 몰딩 방식 등에 사용되는 탄성체 혹은 열경화성 고분자 물질 몰드 사용 방법들과는 달리, 활성에너지선 경화형 수지를 기본적으로 활용하면서 참가제 혼합을 통해 표면에너지에 변화를 주어 이형성을 확보하게 되며, 유기용매에 의한





비팽윤 특성 및 기판 표면과의 균일한 접촉을 제공하고, 탄성체 몰드에 비해 큰 기계적 강도 특성(Young's Modulus)으로 인해 기존 탄성체 몰드에서 구현할 수 없었던 수십 나노 미터의 초미세 구조까지 손쉽게 구현할 수 있음을 특징으로 한다.

또한 본 발명의 몰드용 조성물은 미세패턴 형성용 몰드로 제작시 사출 등의 패턴 방법과는 달리 대형의 몰드로 제작하는 것이 용이하고, 금속 재질이 아니라 활성에너지선 경화형 물질을 사용하는 것으로 인해 제작비용이 절감되고 몰드의 제작 기간이 짧아서 대형의 패턴 시트및 필름을 대량 생산하는 것이 용이하다.

<40> 상기 본 발명의 몰드 조성물을 이용한 몰드 제작 공정을 도 1을 참조로 하여 이하에서 간단히 설명한다.

역 우선, 도 1에서 공정 a에서와 같이, 마스터몰드(mastermold)에 본 발명에 따른 몰드 조성물을 코팅 혹은 캐스팅하고 그 위에 지지체를 올려놓은 후 적정 경화시간 이상으로 자외선 경화하여 박리한다. 박리된 성형몰드를 다시 자외선에 과다하게 노출시켜 몰드의 경도를 향상시키는 동시에 자외선에 대한 잔여 반응기를 완전 소멸시킨다. 이때 사용되는 지지체로는 예를 들면 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 또는 PC(폴리카보네이트) 또는 PVC(폴리염화비닐) 등의 필름, 혹은 연질(soft) 탄성체 혹은 경질(hard) 탄성체 및 비탄성체 재질 중에서 선택하여사용할 수 있다.

전술한 바와 다른 몰드 제작 방식으로는, 도 1의 b에 나타낸 바와 같이, 마스터몰드에 본 발명에 따른 몰드 조성물을 코팅 혹은 캐스팅하고 적정 경화시간 이하로 가경화시킨 후 이를 용기에 정렬시켜 놓고 그 위에 다시 자외선 경화성 혹은 열 및 상은 경화성 수지를 원하는 두께만큼 붓고 추가 경화시킨다. 이때 사용된 자외선 경화형 혹은 열 및 상은경화성 수지는 만들어진 몰드의 최종사용 용도에 따라 연질 또는 경질의 특성을 가진 것으로 선택할 수 있다.



생가 살기와 같이 제작된 몰드는 추가로 원하는 형태(곡면 혹은 평면)와 두께의 연질 탄성지지체 혹은 경질 지지체에 접착 혹은 압착시켜 붙인 형태로 패턴 형성에 사용할 수 있다.

상기 몰드는 기존의 알려진 공정 방법들 (예를 들면 단단한 재질의 몰드를 이용한 나노임프린트 리쏘그라피(nano-imprint lithography)나 PDMS와 같은 탄성체 몰드를 이용한 미세 접촉인쇄법(uCP: micro contact printing), 미세 모세관 몰딩(MIMIC: micro-molding in capillaries), 미세 전이 몰딩(uTM: micro-transfer molding), 연성 성형 몰딩(soft molding), 모세관 힘 리쏘그라피(CFL: capillary force lithography))에 그대로 응용될 수 있고, 금속몰드를 이용한 활성 에너지선 경화형 물질을 활용한 패턴 형성공정에서 금속 몰드 대신 활용될수 있다.

예를 들어, 본 발명에 따라 형성된 몰드는 패터닝에 이용 시, 용매가 포함된 고분자 용액을 이용하여 필름 형태 흑 평탄판 혹은 곡면 기판의 형상을 지닌 기판 상에 유동성을 지닌 박막을 형성시킨 후 패터닝하거나, 용매가 포함된 고분자 용액을 이용하여 기판 상에 박막을 형성시켜 고형화 한 다음 상기 몰드를 이용하여 열을 가해 패터닝하거나, 일액형 혹은 용매가 포함된 자외선 경화형 유기물을 기판 상에 코팅한 후 상기 몰드를 이용하여 자외선을 조사하여 패터닝할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예로써 보다 상세히 설명하며, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니다.

<47> 제조예

<48> 하기 표와 같은 조성으로 본 발명에 따른 몰드용 수지 조성물을 제조하였다.



<49>【班 1】

		TI T All	~11 ~ A1	-1) -7 All	जी ज जी	न्धे प्रजी
성 분	물 결	제조예	제조예	제조예	제조예	세조예
		1	2	3	4	5
1) 활성에너지선 경화성 올리고머 ^(a)	2작용성 지방쪽 우레탄 아크릴레이	31.0	37.5	31.0	31.0	36.0
	트 올리고머"					
	2작용성 지환족 우레탄 아크릴레이	25.0	-	25.0	25.0	20.0
	트 올리고머					
	3작용성 지방족 우레탄 아크릴레이 트 올리고머 ⁵⁵	12.5	25.0	12.5	12.5.	27.5
	3작용성 지환족 우레탄 아크릴레이	_	12.5	-	-	_
	트 올리고머*6					
	6작용성 지방족 우레탄 아크릴레이	6.5	_	6.5	6.5	11.5
	트 올리고머"					
2) 반응성 희석제(1)	1,6-헥산디올 디아크릴레이트	12.5	12.5	12.5	12.5	=
	네오펜틸글리콜 디아크릴레이트	12.5	-	12,5	12.5	5.0
	트리메틸율 프로판 트리아크릴레이	-	12.5	-	-	
	<u> </u>					
	(3-아크릴로프로필)트리스(트리메	12.5	12.5	-	-	-
	틸실록시)실란					
3) 이형성 부여용	실리콘 폴리아크릴레이트	12.5	-	-	-	-
작용화된 첨가제"	2,2,2-트리플루오로에틸 메타아크		12.5	_	L	L
	릴레이트		12.5	Ī	<u> </u>	
	디메틸실리콘(100cSt)	-	-	1.0	-	1.0
4) 자유라디칼	1-하이드로사이클로헥실페닐케톤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
광개시제*2	메틸벤조일포르메이트	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

*(a), (b): 중량%

*1: 성분 1) 과 2)의 합을 기준으로 한 중량부

*2: 성분 1), 2) 및 3)의 합을 기준으로 한 중량부

*3: 2당량의 하이드록시에틸 아크릴레이트 및 1당량의 1,6-디이소시아네이토헥산과의 우레탄반웅 용 통해 얻어지는 반응물

*4: 2당량의 하이드톡시에릴 아크릴레이트 및 1당량의 4,4-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트 와의 우레탄반응을 통해 얻어지는 반응물

*5: 3당량의 하이드록시프로필 아크릴레이트 및 1당량의 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트(isocyanurate) 구조의 3관능 트리이소시아네이트와의 우레탄반응을 통해 얻어 지는 반응물

*6: 3당량의 하이드룍시프로필 아크릴레이트 및 1당량의 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아 누레이트(isocyanurate) 구조의 3관능 트리이소시아네이트와의 우레탄반응을 통해 얻어지는 반용 물

*7: 2당량의 펜타에리스리를 프로폭시레이트 트리아크릴레이트 및 1당량의 1,4-디이소시아네이토 부탄과의 우레탄반응을 통해 얻어지는 반응물

<50> 실시예 1



- 도 1의 a에 나타낸 바와 같이, 제조하고자 하는 몰드의 패턴과 대항하는 패턴구조를 갖는 마스터몰드를 그 패턴 구조면이 위를 향하도록 정렬시키고 거기에 제조예 1의 조성예에 따른 몰드 조성물을 코팅하였다. 이어서 그 코팅면 위에 경화 후 몰드 조성물에 대해 강한 접착성을 가지는 투명 폴리에스테르 시트를 올려놓은 뒤 자외선으로 경화시켰다. 이후 마스터몰드로부터 탈거하여, 폴리에스테르 시트와 일체되고 마스터몰드와 역상을 가진 몰드를 완성하였다.
- 이와 같이 완성된 몰드는 기판 상에 다양한 크기(nm~cm 범위)를 가진 패턴을 형성하는데 사용할 수 있으며, 특히 높은 종횡비(high aspect ratio)를 가지는 초미세패턴 형성에 매우 효 과적이다.
- 또한, 상기와 같이 완성된 몰드와 일체된 시트의 뒷면에 원하는 재질(연질 또는 경질)과 형상(평면 혹은 곡면)을 가지는 지지체로 접착 혹은 압착의 방식으로 배킹(backing)처리하여 다층 구조의 몰드를 형성할 수 있음은 몰론이다.
- <54> 실시예 2
- 4시에 1의 방법과 달리, 도 1의 b에 나타낸 공정에 따라, 제조하고자 하는 몰드의 패턴 과 대항하는 패턴구조를 갖는 마스터몰드를 그 패턴구조면이 위를 향하도록 정렬시키고, 그 위에 표 1의 제조예 1의 조성에 따르는 몰드 조성물을 코팅하고 자외선으로 가경화시킨 후 이를 일정 용기내부에 정렬시키고 그 상부에 필요로 하는 적절한 만큼의 몰드 조성물을 채워 넣고 자외선으로 다시 가경화시켰다. 이 과정을 필요한 횟수만큼 반복적으로 수행하는 방식을 통해원하는 목표두께를 갖는 몰드를 완성하였다.



상기와 달리 마스터몰드 위에 몰드 조성물을 코팅하고 자외선으로 가경화시킨 것을 일정용기 내부에 정렬시키고 그 상부에 상기 제조에 1에 따른 몰드 조성물을 채워 넣고 반복적으로열 및 상은 경화형 수지를 목표 두께 만큼 채워넣고 경화시킨 후 마스터몰드로부터 탈거하여원하는 몰드를 제작할 수 있고, 상기 공정에서 1차 코팅 후 자외선 경화된 몰드 조성물을 마스터 몰드로부터 탈거한 후 그 뒷면에 원하는 재질(연질 또는 경질)과 형상(평면 혹은 곡면)을 가지는 지지체로 접착 혹은 압착의 방식으로 배킹하여 다층 구조의 몰드를 제작할 수 있음은물론이다.

- <57> 실시예 3 및 4
- 몰드 조성물의 조성비를 제조예 2와 같이 변경한 것을 제외하고는 각각 실시예 1 및 2와 동일한 공정 및 조건으로 몰드를 제작하였다.
- <59> 실시예 5 및 6
- <60> 몰드 조성물의 조성비를 제조예 3과 같이 변경한 것을 제외하고는 각각 실시예 1 및 2와 동일한 공정 및 조건으로 몰드를 제작하였다.
- <61> 비교예 1
- 몰드 조성물의 조성비를 제조예 4과 같이 변경한 것을 제외하고는 각각 실시예 1 및 2와 동일한 공정 및 조건으로 몰드를 제작하였다.



이 경우, 몰드의 높은 표면에너지에 기인해 이형성이 없어 경화 후 마스터몰드로부터 몰드 탈거시 일부 패턴이 국부적으로 박리되지 않고 마스터몰드에 남아 완전한 패턴의 전사가 어려움을 도 4a와 4b 를 통해 확인할 수 있다.

<64> 비교예 2

- <65> 몰드 조성물의 조성비를 제조예 5과 같이 변경한 것을 제외하고는 각각 실시예 1과 2와 동일한 공정 및 조건으로 몰드를 제작하였다.
- <66> 이 경우, 높은 가교밀도로 인해 몰드의 유연성을 확보하지 못해 기판과 균일한 접촉을 유지할 수 없었으며, 부서지기(high brittleness) 쉬운 특성으로 패터닝 수행시 쉽게 몰드의 파손이 일어났다.
- <67> 상기 실시예 1, 2 및 3과 같이 제작된 몰드들을 이용하여 기판 상에 미세 패턴을 형성하는 실험을 수행하였으며 그 실험 결과는 도 2a, 2b 및 3a, 3b에 도시된 바와 같다
- 도 2a는 본 발명의 공정에 따라 제조한 80nm 선폭과 간격의 패턴을 갖는 자외선 경화에의한 몰드의 표면을 전자 현미경으로 촬영한 사진이다. 도 2a의 몰드는, 실시예 1의 공정에서와 같이, 마스터몰드로서 패턴이 형성된 실리콘 기판을 사용하고 본 발명에 따른 자외선 경화형 몰드 조성물을 패턴이 형성된 실리콘 기판에 코팅한 후 자외선으로 수 분 조사하는 방식으로 제조된 것이다.
- 도 2b는 도 2a에 도시한 자외선 경화형 몰드를 이용하여 기판 상에 형성한 고분자 패턴을 전자 현미경으로 촬영한 사진이다. 도 2b에 도시한 패턴은, 기판으로 실리콘 웨이퍼를 사





용하고, 패턴형성 고분자 물질로서는 폴리스티렌(polystyrene)을 사용하여, 고분자 용액을 기판 상에 코팅한 후 상기 몰드를 이용하여 연성 성형 방법(soft molding)으로 패터닝을 수행하여 형성한 것이다.

또한 도 3a는 본 발명에 따라 제조한 100nm 크기의 지름과 450nm 높이 형상을 가지는 다수개의 병렬된 원기둥 패턴모양의 자외선 경화에 의한 몰드 표면을 전자 현미경으로 촬영한 사진이다. 도 3a의 몰드는, 실시예 1의 방법으로, 마스터몰드로서 패턴이 형성된 실리콘 기판을 사용하고, 본 발명에 따른 자외선 경화형 몰드 조성물을 패턴이 형성된 실리콘 기판에 코팅한후 자외선 등으로 수분간 조사하는 방식으로 제조한 것이다.

도 3b는 도 3a에 도시한 자외선 경화형 몰드를 이용하여 기판상에 형성한 고분자 패턴을 전자 현미경으로 촬영한 사진이다. 도 3b에 도시한 패턴은, 기판으로 폴리에스테르(PET) 필름을 사용하고 패턴 형성 고분자 물질로는 일액형 자외선 경화형 유기물을 사용하여, 일액형 수지 용액을 기판 상에 코팅한 후 상기 몰드를 이용하여 자외선을 조사하여 고형화시키는 방법으로 패터님을 수행하여 형성한 것이다.

<72> 도 4a는 본 발명의 비교예 1에 따라 몰드제작에 사용된, 밑면이 180μm, 높이가 70μm인 피라미드 패턴의 니켈로 도금된 금속 마스터몰드의 광학현미경 사진이고,

도 4b는 도 4a의 마스터몰드를 사용하여 비교예 1에 따라 제작된 몰드의 광학 현미경 사진이다. 도 4b의 몰드는, 도 4a에 도시한 마스터몰드에, 본 발명의 비교 제조예에 따른 자외선 경화형 몰드 조성물을 패턴이 형성된 니켈도금 금속 기판에 코팅한 후 자외선 등으로 수분간 조사하는 방식으로 제조한 것이다.



【발명의 효과】

본 발명은 집적회로, 전자소자, 광 소자, 자기소자, 광학용 렌즈, 광학용 필름 등의 제조 공정에 있어서 기판(예를 들면 실리콘 기판, 세라믹기판, 금속 층, 고분자 층, 고분자 필름 등) 상에 패턴을 형성하는데 사용되는 몰드 형성용 조성물에 관한 것으로, 본 발명에서는 종래의 각인 방법에 사용하는 무기물 몰드나 미세 접촉 프린팅 방법 혹은 소프트 몰딩 방식 등에 사용되는 탄성체 혹은 열경화성 고분자 몰드 사용 방법들과는 달리, 패턴 형성용 몰드 재료로 활성에너지선 경화형 고분자 물질을 활용하여 조성 첨가물을 통한 표면에너지에 변화를 주어 이형성을 확보함으로써 상기 방법의 활용을 더욱더 용이하게 하였으며 유기용매에 의한 비팽윤특성 및 기판 표면과의 균일한 접촉을 제공할 수 있고 탄성체 몰드에 비해 큰 기계적 강도 특성(Young's Modulus)으로 인해 기존 탄성체 몰드에서 구현할 수 없었던 수십 나노 미터의 초 미세 구조까지 손쉽게 구현할 수 있다.

생기의 고분자 몰드를 활용한 미세패턴 형성공정으로는 기존 알려진 공정인 피성형층과의 기계적 강도 차이를 활용한 각인(임프린트) 공정이나 피성형층이 가지고 있는 유동성을 활용한 연성 성형법(소프트 몰딩), 모세관 힘 리쏘그래피 등을 용이하게 활용할 수 있고, 활성에너지 경화형 수지의 유동성을 이용하여 고분자 몰드와 유동성을 지닌 수지를 밀착 접촉시켜 몰드 패턴의 음각부분으로 수지를 유입시킨 후 자외선과 같은 활성에너지선을 이용하여 고형화(건조) 시킴으로써 기판상에 목표로 하는 고분자 미세 패턴을 정밀하게 형성할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (1) 활성에너지선 경화형 우레탄계 올리고머 40 내지 90 중량%,
- (2) 상기 우레탄계 올리고머와 반응성을 가진 (메타)아크릴레이트계, 비닐에테르 또는 아릴에 테르계 단량체, 또는 이들의 혼합물 10 내지 60 중량%,
- (3)·상기 성분 (1) 및 (2)의 합 100 중량부를 기준으로, 실리콘기 또는 불소기, 또는 이들 둘다를 가진 반응성 혹은 비반응성 화합물 0.01 내지 200 중량부, 및
- (4) 상기 성분 (1) 내지 (3)의 합 100 중량부를 기준으로, 광 개시제 0.1 내지 10 중량부를 포함하는, 미세패턴 형성 몰드용 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

활성에너지선 경화형 우레탄계 올리고머는 최소한 2개 이상의 반응성 관능기를 가진 (고리형) 지방족((cyclo)aliphatic) 또는 방향족(aromatic) 우레탄형 올리고머, 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서.

상기 우레탄계 올리고머에 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에테르 (메타)아크릴레이트, 에폭시 (메타)아크릴레이트, 및 폴리카보네이트 (메타)아크릴레이트 중에서 1종 이상 선택된 반응성 올리고머를 추가로 혼합함을 특징으로 하는 조성물.



【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

(메타)아크릴레이트계 단량체가 이소보닐 아크릴레이트, 1,6-핵산디올 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 디(메타)아크릴레이트, 프리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨(하이드록시) 펜타아크릴레이트, 알콕실레이티드 테트라아크릴레이트, 옥틸데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 베헤닐 아크릴레이트, 및 스티렌계 화합물 중에서 1중 이상 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서.

비닐에테르 또는 아릴에테르계 단량체가 사이클로헥실 비닐에테르, 2-에틸헥실 비닐에테르, 도데실 비닐에테르, 아릴 프로필 에테르, 아릴 부틸에테르, 아릴 에테르, 1,4-부탄다이올 디비닐에테르, 1,6-헥산다이올 디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디비닐에테르, 에틸렌글리콜 부틸 비닐에테르, 에틸렌글리콜 디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜 디틸 비닐에테르, 트리에틸렌글리콜 디빌에테르, 트리에틸렌글리콜 디빌에테르, 트리에틸렌글리콜 디빌에테르, 트리에틸린글리콜 디빌에테르, 트리메틸을프로판 트리비닐에테르, 펜타에리스리톨 트리아릴에테르, 및 1,4-사이클로헥산 디메탄올 디비닐에테르 화합물 중에서 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서.



성분 (3)이 하기 그룹 중에서 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 조성물:

- (3a) 실리콘기(silicon group)를 가지는 반응성 모노머 혹은 반응성 올리고머, 예를 들면 실리 콘기 함유 비닐 화합물 또는 실리콘기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물, (메타)아크릴옥시기 함유 오가노실록산 또는 실리콘 폴리아크릴레이트;
- (3b) 불소기(fluorine group)를 가지는 반응성 모노머 혹은 반응성 올리고머, 예를 들면 플루오로알킬기 함유 비닐 화합물 또는 플루오로알킬기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물, 또는 불소 폴리아크릴레이트;
- (3c) 실리콘기 혹은 불소기를 가지는 수지; 및
- (3d) 실리콘기 혹은 불소기를 가지는 계면활성제 또는 오일.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

성분 (4)의 광개시제는 하기 그룹 중에서 1종 이상 선택됨을 특징으로하는 조성물:

- (4a) 자유라디칼 개시제로서의, 벤질 케탈류, 벤조인 에테르류, 아세토페논 유도체, 케톡심에테르류, 벤조페논, 벤조 또는 티옥산톤계 화합물; 및
- (4b) 양이온성 개시제로서의, 오늄 염(onium salts), 페로세늄 염(ferrocenium salts), 또는 디아조늄 염(diazonium salts)계 화합물.

【청구항 8】

제 1 항에 따른 조성물을 마스터몰드(mastermold)에 코팅 혹은 캐스팅하고, 그 위에 몰드 조성물에 대해 접착성을 가지는 지지체를 올려놓고 자외선에 노출시킴으로써 경화하고, 지지체와



일체형으로 성형된 몰드를 박리하여 다시 자외선에 노출시켜 완전경화시키는 것을 포함하는, 미세패턴 형성용 몰드의 제작방법.

【청구항 9】

제 1 항에 따른 조성물을 마스터몰드에 코팅 혹은 캐스팅하고 가경화시킨 후, 그 위에 자외선 경화성 혹은 열 및 상온 경화성 수지를 붓고 경화시키는 것을 포함하는, 미세패턴 형성용 몰드의 제작 방법.

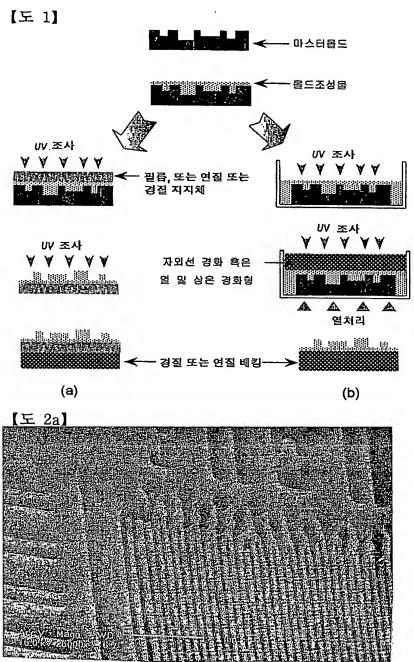
【청구항 10】

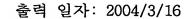
제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

제작된 몰드를 추가로 곡면 또는 평면의 연질 또는 경질 지지체에 접착 또는 압착시켜 다층 구조 형태로 제작함을 특징으로 하는 방법.

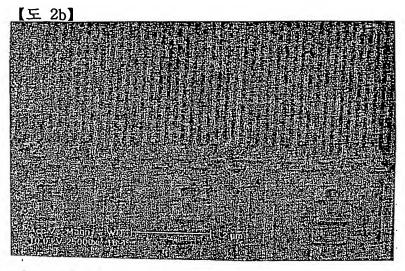


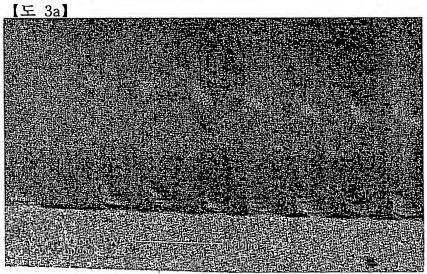
【도면】

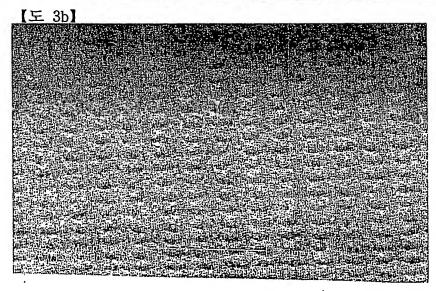


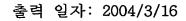




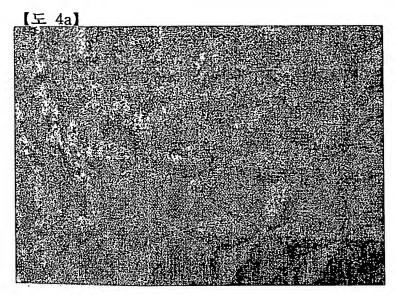


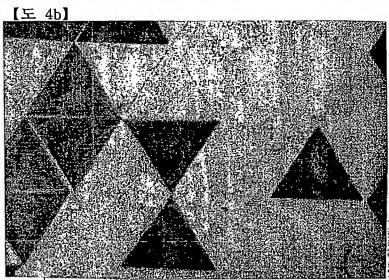












This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS	
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
FADED TEXT OR DRAWING	
BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	
□ OTHER:	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents will not correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox